

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭57—80448

⑫ Int. Cl.³
C 08 L 77/00
C 08 K 7/14

識別記号

CAM

庁内整理番号
6820—4 J

⑬ 公開 昭和57年(1982)5月20日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ ガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物

延岡市旭町 6 丁目 4100 番地旭化
成工業株式会社内

⑮ 特 願 昭55—156966

⑯ 発 明 者 矢ヶ部貞行

⑰ 出 願 昭55(1980)11月10日

延岡市旭町 6 丁目 4100 番地旭化
成工業株式会社内

⑱ 発 明 者 川崎洪伸

⑲ 出 願 人 旭化成工業株式会社

延岡市旭町 6 丁目 4100 番地旭化
成工業株式会社内

大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6
号

⑳ 発 明 者 吉田耕一郎

明 細 書

1. 発明の名称

ガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

ポリヘキサメチレンアジバミド 20～80 重量部
とポリマー主鎖中のメチレン基数とアミド基数の
比 ($\frac{\text{OH}_2}{\text{NHCO}}$) が 6～11 である脂肪族ポリアミド 80
～20 重量部とを配合してなるポリアミド樹脂にガ
ラス繊維を 10～60 重量% 配合してなるガラス繊
維強化ポリアミド樹脂組成物

3. 発明の詳細な説明

本発明はガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物
に関するものである。さらに詳しくは、優れた諸
特性を損うことなく耐薬品性を改良したガラス繊
維強化ポリアミド樹脂組成物に関する。

ポリヘキサメチレンアジバミド (以下ナイロン
66 という) にガラス繊維を配合したガラス繊維
強化ナイロン 66 は強靱性や耐熱性に優れ、さら
には油類をはじめ多くの薬品に対して耐久性を有

しているが、道路凍結防止剤として使用される塩
化カルシウムや塩化亜鉛等の金属ハロゲン化物に
よつて環境応力亀裂を生じ、自動車部品分野での
利用が制約されていた。

本発明者等は上記の欠点を改善すべく鋭意研究
した結果、ナイロン 66 にある特定の脂肪族ポリ
アミドを特定の割合で配合し、さらにガラス繊維
で強化することにより、ガラス繊維強化ナイロン
66 の本来の優れた諸特性を損うことなく、金属
ハロゲン化物に対する抵抗性を著しく改善するこ
とができることを見出し、本発明を完成するに
到つた。

すなわち、本発明は、ナイロン 66 20～80 重
量部とポリマー主鎖中のメチレン基数とアミド基
数の比 ($\frac{\text{OH}_2}{\text{NHCO}}$) が 6～11 である脂肪族ポリアミ
ド 80～20 重量部とを配合してなるポリアミド樹
脂に、ガラス繊維を 10～60 重量% 配合してなる
ガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物に関するも
のである。

本発明のガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物は、ナイロン66と特定の脂肪族ポリアミドとよりなるポリアミド樹脂に、ガラス繊維を配合したものであるが、本発明において使用するナイロン66は、その結晶性を大きく損わない範囲で他のポリアミド形成モノマーとの共重合体であつてもよい。

本発明でいう脂肪族ポリアミドとは、酸アミド結合を有する線状合成高分子であり、主鎖中のメチレン基数とアミド基数の比($\frac{OH_2}{NHCO}$)が6~11であるポリアミドであり、かかるポリアミドとしては、ナイロン7、ナイロン9、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン69、ナイロン610、ナイロン612等又はそれらの混合物があげられる。主鎖中のメチレン基数とアミド基数の比が6未満では金属ハロゲン化物による環境応力亀裂に対する抵抗性の改善が不充分であり、その比が11を超えるポリアミドではナイロン66との相溶性が損われる為、組成物の性質が損われる。

本発明のポリアミド樹脂は、ナイロン66 20

~80重量部、好ましくは30~70重量部と上記脂肪族ポリアミド80~20重量部、好ましくは70~30重量部とを配合したものである。ナイロン66に対する脂肪族ポリアミドの配合量が20重量部より少なすぎると金属ハロゲン化物による環境応力亀裂に対する抵抗性の改善が充分でない。また80重量部を越えると、ナイロン66の本来の優れた諸特性を損う。

本発明の組成物に使用されるガラス繊維は、通常のガラス繊維強化樹脂に使用されるものであり、ガラス繊維の形状には特に制限はなく、配合する段階では長繊維タイプ(ガラスロービング、ロービングマツト)から、短繊維タイプ(チョップドストランド、チョップドストランドマツト、ミルドファイバー)のものまで任意の形状のものが使用可能である。

ガラス繊維の配合割合は強化樹脂の用途によつて任意に選べるが、通常は最終的に得られるポリアミド組成物に対してガラス繊維として10~60重量%、好ましくは25~45重量%の範囲である。

ガラス繊維の配合量が10重量%より少ないときは機械的性質の充分な改善効果が得られない。またガラス繊維の配合量が60重量%を越える場合には、組成物の融溶状態における流動性が低下するため押出し、射出成形などの各工程における作業性が困難となり、また工程に使用する機械類の損耗の度合が大きくなり、さらに、均一な混合分散状態が得難くなつて成形品の表面状態が悪くなる。

本発明の組成物は、ナイロン66及び脂肪族ポリアミドのペレット、粒状物、あるいは粉末とガラス繊維をドライブレンドした後、常用の単軸または二軸押出機のような押出機中で融溶ブレンドすることによつて得られる。また、別の方法として、ナイロン66と脂肪族ポリアミドとを融溶混合し、次いでガラス繊維をポリアミドに配合しても良い。このようにして得られた本発明組成物は金属ハロゲン化物に対する抵抗性に加えてエチレングリコールへの耐久性においてもナイロン66よりも優れるという特長がある。

以上本発明のポリアミド樹脂組成物について詳述したが、本発明の目的を損わない範囲において、これら組成物にさらに他のポリアミド類や他の樹脂ポリマー、通常は無機充填剤、着色剤、酸化劣化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、可塑剤、難燃剤などを目的に応じて添加することができる。

次に本発明を実施例により具体的に説明する。

なお実施例中の相対粘度 η_r はJIS-K6810に基づいて硫酸溶液で測定した。

実施例1

ペレット状のナイロン66(相対粘度 $\eta_r=2.65$)50重量部とペレット状のナイロン610(相対粘度 $\eta_r=2.50$)50重量部と市販品のガラス短繊維(3=長チョップドストランドタイプ)50重量部とをタンブラ型攪拌機にてブレンドした後、70=φ単軸押出機に供給し、押出温度280℃で押出し造粒しポリアミド組成物を得た。得られたガラス繊維強化ポリアミド組成物を射出成形機を用いて280℃の温度で物性測定用試験片に成形し、諸

物性を測定した。その結果を第1表に示す。

比較例1～2

実施例1で用いたナイロン66、ナイロン610及びガラス繊維を用いて、ナイロン66とナイロン610の配合割合を90重量部対10重量部、5重量部対95重量部とした以外は実施例1と同様の方法でガラス繊維強化ポリアミド組成物を得、諸物性を測定した。その結果を第1表に示す。

第 1 表

		実施例1	比較例1	比較例2
配合組成	ナイロン66 (重量部)	50	90	5
	ナイロン610 (重量部)	50	10	95
	ガラス繊維 (重量部)	50	50	50
ガラス繊維含有率 (wt%)		33	33	33
引張強度 (kg/cm^2)		1990	2050	1650
熱変形温度 ($^{\circ}\text{C}$)		242	251	231
耐ジエグレン性 (注1) 耐コレコ	浸漬時間 10hr	100	85	100
	50hr	90	65	90
(注2) 耐薬品性 (O_2)		(-)	(+++)	(-)

形し、諸物性を測定した。その結果を第2表に示す。

比較例4～5

実施例1と同じナイロン66にナイロン12 (相対粘度 $\eta_r=2.30$) をナイロン66/ナイロン12の重量比で55/45の割合に混合し、該混合ポリアミド樹脂100重量部に対し、実施例1と同じガラス繊維を5.3及び200重量部配合し、実施例1と同様な方法によりポリアミド組成物を得、諸物性を測定した。その結果を第2表に示す。

以下余白

(注1) エチレングリコールが主成分である不

凍液 (日産自動車社製 Long Life Coolant)

の50%水溶液を140 $^{\circ}\text{C}$ に加熱し、試験片を所定時間浸漬した後の引張強度保持率

(注2) 矩形試験片を一定応力で曲げた状態に

保ち、0.01%水溶液を塗布し放置後の試験片のクラック発生状態

(-) はクラック発生なし

(+) \rightarrow (++++) となるほどクラック発生激しい

実施例2～5

実施例1と同じナイロン66にナイロン12 (相対粘度 $\eta_r=2.30$) をナイロン66/ナイロン12の重量比で20/80, 50/50, 70/30, 80/20の割合に混合し、該混合ポリアミド樹脂100重量部に対し、実施例1と同じガラス繊維を表-2に示す割合に配合し、実施例1と同様な方法によりガラス繊維強化ポリアミド組成物を得た。得られた該組成物を実施例1と同様にして試験片を成

第 2 表

		実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例4	比較例5
配合組成	ナイロン66 (重量部)	20	50	70	80	55	55
	ナイロン12 (重量部)	80	50	30	20	45	45
	ガラス繊維 (重量部)	50	50	50	50	5.3	200
ガラス繊維含有率 (wt%)		33	33	33	33	5	66
引張強度 (kg/cm^2)		1840	1960	1990	2010	970	2040
耐ジエグレン性 (注1) 耐コレコ	浸漬時間 10hr	100	100	100	100	100	100
	50hr	95	92	90	87	85	74
(注2) 耐薬品性 (O_2)		(-)	(-)	(-)	(+)	(-)	(-)
成形性		良	良	良	良	良	不良

ン化物による環境応力亀裂が非常に少なく、エチレングリコールへの耐久性に優れ、かつ優れた機械的物性を有する。

特許出願人 旭化成工業株式会社

比較例 6 ~ 8

実施例 1 で用いたナイロン 6 10 の代りにナイロン 6 (相対粘度 $\eta_r = 2.37$) を用い、ナイロン 66 とナイロン 6 の配合割合をナイロン 66 / ナイロン 6 の重量比で 20 / 80, 60 / 40, 80 / 20 の割合に配合した以外は実施例 1 と同様な方法でポリアミド組成物を得た。その結果を第 3 表に示す。

第 3 表

		比較例 6	比較例 7	比較例 8
配 合 組 成	ナイロン 66 (重量部)	20	60	80
	ナイロン 6 (重量部)	80	40	20
	ガラス繊維 (重量部)	50	50	50
ガラス繊維含有量 (wt %)		33	33	33
引張強度 (kg/cm^2)		1880	1910	1940
耐薬品性 (O_2 , O_2) 註 2		(++++)	(++++)	(++++)

第 1 表、第 2 表、第 3 表より明らかなように、
本発明の組成物より得られた成形品は金属ハログ